

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204526

(43) 公開日 平成10年(1998) 8 月 4 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 1 D 1/76

C 2 1 D 1/76

F

C 2 3 C 8/02

C 2 3 C 8/02

G

8/14

8/14

8/80

8/80

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平3-212592

(22) 出願日

平成3年(1991) 7 月30日

(31) 優先権主張番号

特願平3-152466

(32) 優先日

平3(1991) 5 月28日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平3-198718

(32) 優先日

平3(1991) 7 月12日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000205041

大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(72) 発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

(72) 発明者 中村 雅一

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉(無番地)
東北大学工学部電子工学科内

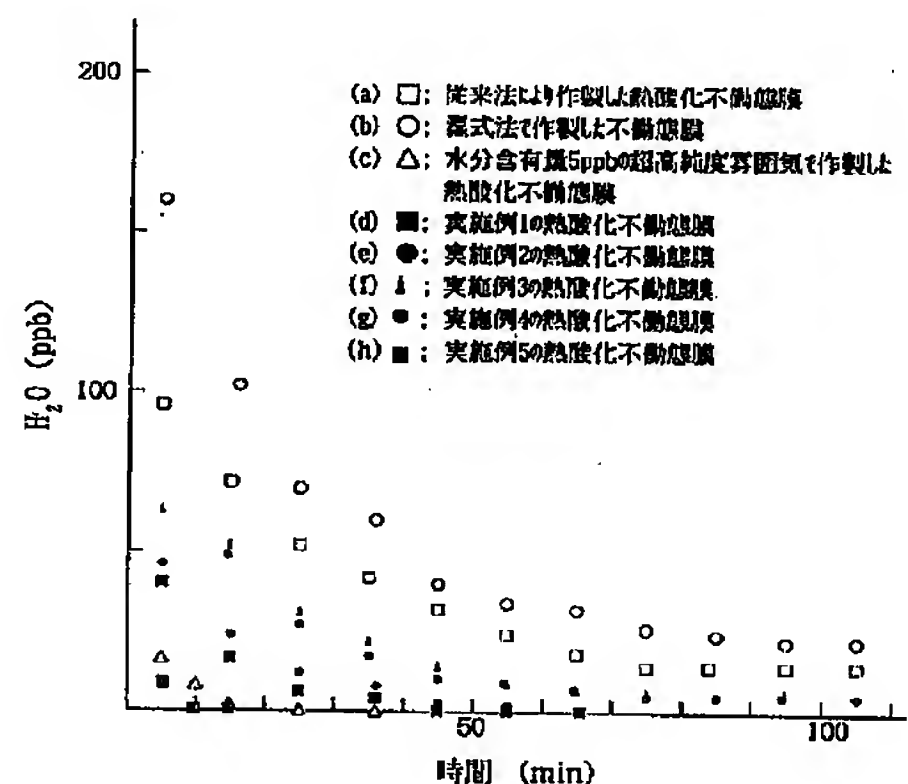
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼の不動態膜形成方法及びステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 不動態膜の超平坦化並びに緻密化を達成し、脱ガス特性や耐食性に優れた不動態膜の形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 ステンレス鋼の表面を電解研磨処理した後、酸化性雰囲気ガス中で酸化処理し、続いて水素ガスにより表面の鉄酸化物を還元除去することを特徴とするステンレス鋼不動態膜形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステンレス鋼の表面を電解研磨処理した後、酸化性雰囲気ガス中で酸化処理し、続いて水素ガスにより表面の鉄酸化物を還元除去することを特徴とするステンレス鋼不動態膜形成方法。

【請求項2】 前記電解研磨処理後、前記酸化膜形成の前に300～600℃の不活性ガス雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項1記載のステンレス鋼の酸化不動態膜形成方法。

【請求項3】 前記水素ガス処理において、ガス雰囲気の水素濃度が0.1ppm～10%であることを特徴とする請求項1または2記載のステンレス鋼の酸化不動態膜形成方法。

【請求項4】 前記水素ガス処理において、処理温度が200～500℃であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のステンレス鋼の酸化不動態膜形成方法。

【請求項5】 前記水素ガス処理後、不活性ガス中でアニール処理を行うことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のステンレス鋼の酸化不動態膜形成方法。

【請求項6】 前記不活性ガスアニール処理の条件は200～500℃で1～10時間であることを特徴とする請求項5記載のステンレス鋼の酸化不動態膜形成方法。

【請求項7】 前記不活性ガスアニール処理の条件は475℃以上であることを特徴とする請求項6記載のステンレス鋼の酸化不動態膜形成方法。

【請求項8】 表面粗度が $R_{\max}0.1\mu\text{m}$ 以下である不動態膜を有することを特徴とするステンレス鋼。

【請求項9】 表面粗度が $R_{\max}0.01\mu\text{m}$ 以下である不動態膜を有することを特徴とする請求項8記載のステンレス鋼。

【請求項10】 不動態膜の表面におけるCr/Fe（原子比、以下同じ）が、母材部におけるCr/Feよりも大であることを特徴とする請求項8または請求項9記載のステンレス鋼。

【請求項11】 不動態膜の表面におけるCr/Feが1以上であることを特徴とする請求項8記載のステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ステンレス鋼の不動態膜形成方法及びステンレス鋼に係わり、特に超高真空装置、超高清浄装置及び超純水装置等に好適に適用される得る酸化不動態ステンレス鋼の不動態膜形成方法及びステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、超高真空を実現する技術あるいは真空チャンバ内に所定のガスを小流量流し込み超高清浄な減圧雰囲気をつくり出す技術が非常に重要となつてき

ている。これらの技術は、材料特性の研究、各種薄膜の形成、半導体デバイスの製造等に広く用いられており、その結果益々高い真空度が実現されてきているが、さらに、不純物の混入を極限まで減少させた減圧雰囲気を実現することが非常に強く望まれている。

【0003】例えば、半導体デバイスを例にとれば、LSIの高集積化に伴い、単位素子の寸法は年々小さくなっており、 $1\mu\text{m}$ からサブミクロン、さらに、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の寸法を持つ半導体デバイスの研究開発が実用化に向けて盛んに行われている。

【0004】このような半導体デバイスの製造では、薄膜を形成する工程や、形成された薄膜を所定の回路パターンにエッチングする工程等がくり返し行われる。そしてこれらプロセスは、超高真空状態、あるいは所定のガスを導入した減圧雰囲気で行われるのが普通である。これらの工程に、もし不純物が混入すれば、例えば形成される薄膜の膜質が劣化したり、微細加工の精度が得られなくなるなどの問題を生じる。これが、半導体製造プロセスで、超高真空や超高清浄な減圧雰囲気が要求される理由である。

【0005】超高真空や超高清浄な減圧雰囲気の実現をこれまで阻んでいた最大の原因の一つとして、チャンバやガス配管などに広く用いられているステンレス鋼の表面から放出されるガスがあげられる。特に、真空あるいは減圧雰囲気中において脱離してくるステンレス表面に吸着した水分が最も大きな汚染源となっていた。

【0006】図9は、従来装置におけるガス配管系および反応チャンバを合わせたシステムのトータルリーク量（配管系および反応チャンバ内表面からの放出ガス量と外部リークとの和）とガスの汚染の関係を示したグラフである。図中の複数の線は、ガスの流量を様々な値に変化させた場合について、雰囲気中の不純物濃度とシステムのトータルリーク量の関係を示している。

【0007】半導体プロセスは、より精度の高いプロセスを実現するためガスの流量を益々少なくする傾向にあり、例えば $10\text{cc}/\text{min}$ やそれ以下の流量を用いるのが普通となっている。図から分かるように、 $10\text{cc}/\text{min}$ の流量を用いた場合、現在広く用いられている装置のように $10^{-3}\sim 10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{l}/\text{sec}$ 程度のシステムトータルリークがあると、ガス中の不純物濃度は $10\text{ppm}\sim 1\%$ になり、超高清浄プロセスとは程遠いものになってしまう。

【0008】本発明者は超高清浄ガス供給システムを発明し、システムの外部からのリーク量を現状の検出器の検出限界の $1\times 10^{-11}\text{ Torr}\cdot\text{l}/\text{sec}$ 以下に抑えこむことに成功している。しかし、システム内部からのリーク、すなわち、前述のステンレス鋼の表面からガスが放出されるため、結果として減圧雰囲気の不純物濃度を下げることができなかった。

【0009】現在の超高真空技術における表面処理によ

り得られる表面放出ガス量の最小値は、ステンレス鋼の場合、 1×10^{-11} Torr・l/sec・cm²である。ここで、チャンバの内部に露出している表面積を、例えば1m²と最も小さく見積ったとしても、トータルでは 1×10^{-7} Torr・l/secのリーク量となり、ガス流量10cc/minの場合、不純物濃度1ppm程度の純度のガスしか得られないことになる。ガス流量をさらに小さくすると、さらに純度が落ちることは言うまでもない。

【0010】従って、チャンバ内表面からの脱ガス成分を、システムの外部リーク量と同じ 1×10^{-11} Torr・l/secと同程度まで下げるには、ステンレス鋼の表面からの脱ガスを 1×10^{-15} Torr・l/sec・cm²以下とする必要がある。そのために、ガス放出量を少なくするステンレス鋼の表面の処理技術が強く求められていた。

【0011】また一方、半導体製造プロセスでは、比較的安定な一般ガス(O₂, N₂, Ar, H₂, He)から反応性、腐食性および毒性の強い特殊ガスまで多種多様なガスが使用される。特に、特殊ガスの中には、例えば塩化水素(HCl), 塩素(Cl₂), 三塩化ホウ素(BCl₃), 三フッ化ホウ素(BF₃)等のように、雰囲気中に水分が存在すると強い腐食性を示す塩酸やフッ酸を生成するガスがある。通常これらのガスを扱う配管やチャンバ材料には耐腐食性、高強度、2次加工性の容易さ、溶接の容易さ、そして内表面の研磨処理の容易さからステンレス鋼が使用されることが多い。

【0012】しかしながら、ステンレス鋼は、極微量水分の超高純度雰囲気中では耐食性に優れているが、水分の存在する塩素系またはフッ素系ガス雰囲気中では容易に腐食されてしまう。このため、ステンレス鋼の表面研磨後には耐腐食性処理が不可欠となる。

【0013】処理方法としてはステンレス鋼に耐食性の強い金属を被覆するNi-W-Pコーティング(クリーンエスコーティング法)または硝酸溶液中で金属表面に薄い酸化物皮膜を作る等の不動態膜形成法があるが、これらは湿式法であるために膜表面、膜中及び膜とステンレスの界面に水分や処理溶液の残留分が多く存在し、超高真空装置や超高清浄装置等に適用できるには至っていない。

【0014】そこで、ステンレス鋼を気相中で酸化し、不動態膜形成する方法が提案されている。

【0015】本発明者は、酸化不動態膜の脱ガス特性とその形成条件の関係について研究を重ねた結果、不動態膜形成時における酸化雰囲気中の水分が不動態膜の表面状態及び脱ガス特性に大きく影響することが分かり、これらに関し以下の知見を得た。

【0016】水分含有量が、例えば、100ppb程度の高純度雰囲気中で形成した酸化不動態膜は、図1

(a)に示すように、湿式法で形成した不動態膜(図1

(b))に比べ、脱ガス特性は改善されたものの未だ十分ではなく、超高真空あるいは超高清浄減圧装置用の材料として用いることができるまでには至らなかった。

【0017】この不動態膜のXPS(X線光電子分光法)で測定した深さ方向の各成分原子の濃度プロファイルを図10に、膜表面の走査型電子顕微鏡写真を図11に示す。図11の電子顕微鏡写真に見られるように、不動態膜表面には多数のクラック、ピンホールが観察され、平滑で緻密な膜は得られていない。また、図10に示すように、不動態膜の最表面には耐食性の高いクロム酸化物は少なく、鉄酸化物を主成分とする層が形成されていることが分かった。

【0018】以上述べたように、水分を含む酸化性雰囲気中で酸化不動態膜を形成すると、極微量な水分であっても、雰囲気中の水分濃度に応じて得られる不動態膜の平滑性・緻密性は影響を受け、不動態膜にクラックやピンホールが発生する。また、XPSによる解析から、このクラック、ピンホール等は最表面の酸化鉄を多く含む層に存在し、水分がこれらクラック、ピンホール等に吸着、吸蔵されるため脱ガス特性が悪化することが分かった。

【0019】一方、水分量10ppb以下の超高純度雰囲気中でステンレス鋼表面に酸化不動態膜を形成すると、図1(c)に示すように脱ガス特性に優れた不動態膜が得られ、超高真空あるいは超高清浄減圧装置用の材料として用いることが可能ではあるが、この不動態膜も表面の凹凸を完全に無視できるまでには至っていない。

【0020】すなわち、不動態膜の形成前に表面を平滑化すべく電解研磨が行われるが、現在電解研磨により達成できる表面粗度はR_{max}0.05~0.1μmが限度であり、通常は、0.5μmの表面粗度が用いられている。しかるに、電解研磨後不動態膜の形成を行うと、電解研磨時の表面粗度は維持されず、表面は荒れてしまう。例えば、仮に、不動態膜形成前に母材(バルク部)の表面をR_{max}0.05~0.1μmに仕上げたとしても不動態膜を形成すると不動態膜の表面粗度はR_{max}0.1よりも粗くなってしまう。結局不動態膜が形成されたステンレス鋼であって表面粗度がR_{max}0.1以下のものは現在存在していない。そして、不動態膜の表面粗度は脱ガス特性に大きく影響し、表面粗度が荒ければ荒いほどガス放出量は多くなることを本発明者は解明している。

【0021】本発明は、酸化不動態膜について以上の問題点の発見を基になされたものである。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不動態膜の超平坦化並びに緻密化を達成し、脱ガス特性や耐食性に優れた不動態膜を形成する方法及びステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の要旨は、ステンレス鋼の表面を電解研磨処理した後、酸化性雰囲気ガス中で酸化処理し、続いて水素ガスにより表面の鉄酸化物を還元除去することを特徴とするステンレス鋼酸化不動態膜形成方法に存在する。

【0024】本発明の第2の要旨は、第1の要旨において、前記電解研磨処理後、前記酸化膜形成の前に300～600℃の不活性ガス雰囲気中で熱処理することを特徴とするステンレス鋼酸化不動態膜形成方法に存在する。また第3の要旨は、前記水素ガス処理後、不活性ガス中でアニールすることを特徴とするステンレス鋼不動態膜形成方法に存在する。

【0025】本発明の第3の要旨は、表面粗度が R_{\max} 0.1 μm 以下である不動態膜を有することを特徴とするステンレス鋼に存在する。

【0026】

【作用及び実施態様例】以下に、本発明の作用を実施態様例とともに説明する。

【0027】（電解研磨）本発明では、不動態膜形成前に電解研磨を行う。電解研磨法としては、例えば、複合電解研磨法を用いてもよい。複合電解研磨法とは、電解により陽極性の被研磨金属を電解溶出させるとともに、被研磨金属の表面に生成された不動態酸化膜を研磨砥粒による擦過作用で鏡面に加工する方法である（例えば、特公昭57-47759号公報）。

【0028】ステンレス鋼を電解研磨することにより、表面の加工変質層は除去される。また、表面粗度を R_{\max} 1 μm 以下とすることができる。電解研磨後の表面粗度は、細かければ細かいほど好ましく、従って、0.05～0.1 μm とすることが好ましい。

【0029】図2に電解研磨による表面状態の変化を示す。図2中、図2(a)は研磨後の表面状態を示し、図2(b)は研磨前の表面状態を示す。図2から明らかなように、研磨前は、結晶粒の大きな凹凸があり、この状態で酸化不動態膜を形成しても連続した膜は得られず、耐食性に劣る膜となる。更に、結晶粒の間に水分等が吸蔵、吸着されるため、脱ガス特性の良好な膜は得られない。電解研磨処理を施すことにより、表面の凹凸はなくなり平滑な面となる、その結果表面積は減少し水分の吸着及び吸蔵量は大きく減少する。

【0030】なお、電解研磨後は、ウエハ洗浄と同様な精密洗浄、乾燥を行うことが好ましい。

【0031】（高温ベーキング前処理）本発明では、電解研磨後、直ちに不動態膜形成処理を行ってもよいが、不動態膜形成処理前に高温ベーキングを行うことが好ましい。この高温ベーキング処理を不動態膜形成処理前に行うと、ステンレス表面側のクロム濃度が増加し、緻密で、耐腐食性に優れた不動態膜が形成される。

【0032】高温ベーキング前処理は、例えばAr, He, N₂ガス等の不活性ガスを導入して行う。時間は1

～10時間が好ましい。処理温度は300～600℃が好ましく（請求項2）、400～520℃がより好ましい。400～520℃の温度範囲内で行うと表面荒れはより抑制され、形成される酸化不動態膜は、他の温度範囲で行う場合に比べより緻密な膜となり、脱ガス特性はより向上する。

【0033】なお、この高温ベーキングにおいても酸化不動態膜が形成される。ベーキングを不活性ガス雰囲気中に行うにもかかわらず表面に酸化不動態膜が形成される理由は必ずしも明確ではないが、母材中に不純物として含有される酸素（数ppm以下）、あるいは不活性ガス中に不純物として含有される酸素（数ppt）が酸素の供給源になっているのではないかと考えられる。また、高温ベーキングによって形成される不動態膜の表面粗度は、電解研磨後の表面粗度が維持されている。この不動態膜の厚さはベーキング温度・時間によっても変化するが、例えば、500℃×10時間の場合約30Å厚となるため、そのまま実用に供することもできる。

【0034】（酸化処理…不動態膜形成処理）高温ベーキング処理後、酸化性ガス（例えばAr/O₂=4/1（モル比）の混合ガス）を導入し、例えば350～450℃に加熱してステンレス表面に酸化不動態膜を形成する。この酸化処理により、ステンレス表面にクロム酸化物を多く含む層、その上に鉄酸化を多く含む層が形成される。鉄酸化物の多く含む層は、先に述べたようにクラック、ピンホールを有するポーラスな膜である。これらクラックやピンホール等の程度は酸化性雰囲気の水分量によって変わり、水分含有量は微量なほど好ましい。

【0035】（水素ガス処理）酸化性ガスを排気し、続いて水素ガスを導入して不動態最表面の層を還元除去する。この水素処理により不動態膜最表面は清浄で平坦な面となる。これは、ピンホールやクラックが存在する鉄酸化物を多く含む層が水素により還元除去され、クロム酸化物が多く含まれる緻密な層が現れた結果と考えられる。

【0036】一般に水素分子は700℃以上の温度でラジカル化し、還元反応を起こすと云われており、300℃程度の低温で還元反応が起こる理由はまだ確認されていないが、ステンレス中に含まれるNiが触媒として働いているためと推測される。水素処理ガス中の水素濃度は、0.1ppm～10%が好ましく（請求項3）、0.5～100ppmがより好ましい。0.5～100ppmの範囲で、脱ガス特性のより優れた緻密な不動態膜が形成される。また水素処理の温度は、200～500℃が好ましく（請求項4）、300～400℃がより好ましい。この範囲でステンレスの水素脆性は抑えられ、脱ガス特性の良好な緻密なクロム酸化物を主成分とする不動態膜が得られる。

【0037】以上のようにして作製される不動態膜の表面粗度は極めて平滑であり、例えば、電解研磨により

10

20

30

40

50

0.05~0.1 μm に仕上げた後上記工程により不動態膜を形成した場合には、表面粗度が0.01 μm 以下である不動態膜が得られる。

【0038】(アニール処理)水素処理後に、更に不活性ガス中でアニールを行うことにより、熱酸化不動態膜最表面のクロム酸化物濃度は一層増加し、耐食性により優れた膜となる(請求項5)。アニールは200~500℃で1~10時間行うのが好ましく(請求項6)、この範囲の条件でアニールを行うことで熱酸化不動態膜の表面状態はより平滑となり、また最表面のクロム酸化物濃度は一層増加し、耐食性はより一層向上する。本発明では、不活性ガスとして、例えば、Ar、He、N₂等が用いられる。

【0039】(ステンレス鋼)関連技術の項で述べたとおり、従来は、表面粗度がR_{max}0.1 μm 以下である不動態膜を有するステンレス鋼は存在しなかった。それは、従来の技術により不動態膜を形成すると表面が荒れてしまうことに起因している。

【0040】しかるに、上記した本発明方法によれば、表面粗度がR_{max}0.1 μm 以下である不動態膜を有するステンレス鋼(請求項8)を容易に作製することができる。ひとつは、電解研磨により表面粗度を0.05~0.1 μm に仕上げておき、高温ベーキングを行う方法である。高温ベーキングによっても不動態膜が形成されることは前述した通りであり、また、高温ベーキングによっても電解研磨時の表面粗度は維持されることも前述した通りである。従って、電解研磨後高温ベーキングを行えば、表面粗度が0.05~0.1 μm の不動態膜が得られる。なお、この不動態膜は、表面が極めてクロムに富み、Cr/Feが1以上であることはもちろん、Cr/Feは7近くのものも達成されており(図5参照)、極めて緻密な不動態膜である。

【0041】結局、このステンレス鋼は、表面粗度がR_{max}0.1 μm 以下であり、かつ、緻密な不動態膜を有しているため、極めて脱ガス性に優れている(請求項11)。表面粗度がR_{max}0.1 μm 以下である不動態膜を有するステンレス鋼を得る他の方法は、電解研磨により母材の表面を表面粗度R_{max}0.05~0.1 μm に仕上げ、前記した水素ガス処理(水素ガス処理前に高温ベーキングを行ってもよい)を行う方法である。この方法では、R_{max}0.01以下の表面粗度を有する不動態膜を有するステンレス鋼をも作製することができる。なお、この水素ガス処理後における不動態の表面におけるCr/Feは母材におけるCr/Feより大となる(図7参照、例えば、図7(a)ではCr/Feは0.35)ため、脱ガステ性、耐腐食性にも優れたステンレス鋼が得られる(請求項10)。

【0042】(対象ステンレス鋼)また、本発明のステンレス鋼とは、例えばFe-Cr系、Fe-Cr-Ni系のものである。また、組織としても、フェライト系、

マルテンサイト系、オーステナイト系のいずれのステンレス鋼であってもよい。

【0043】以上に述べた本発明の不動態膜形成方法により作製した不動態化ステンレス鋼は、極めて良好な脱ガステ性及び耐腐食性を示し、超真空装置、超高潔な減圧装置等の構成材として用いることが可能となる。

【0044】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

【0045】(実施例1)長さ2m、3/8"径のSUS316Lステンレス管を電解研磨し、表面を半径5 μm の円周内で凹凸の差の最大値(R_{max})を0.05 μm の鏡面とした。この表面状態は図3に示すように、結晶粒界の見られる平滑な面である。次に、このステンレス管をウエハの洗浄プロセスと同じ方法で、即ちアンモニア過水(NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:4:20、90℃)、湯洗(90℃)、超純水の順に洗浄し、イソプロピルアルコールで乾燥した。

【0046】このステンレス管を従来の酸化炉に設置し、Arガスを1 l/min流し、常温で1時間パージした後、温度を450~550℃にあげ、10時間ベーキング処理した。種々の温度で熱処理した後のステンレス内表面の状態を図4に示す。図4から明らかなように、高温で長時間の熱処理後も、ステンレス表面は電解研磨後の鏡面が維持されていた。すなわち、R_{max}0.05が維持されていた。また、500℃でベーキングしたステンレス管の内表面をXPSで測定した結果を図5に示す。上記ベーキング処理により、表面側でクロム原子が増加し、逆に鉄原子は減少し、クロム/鉄組成比はバルク中と逆転した。

【0047】図5においてFeの線とOの線が交差するところがバルク(母材)と不動態膜との界面であり、図5に示す不動態膜の膜厚は約30 Åである。この不動態膜においては表面(図5のグラフの左端)から約22 Åがクロム酸化物が鉄酸化物より多くなっている。

【0048】続いて酸化炉内を400℃に下げた後、Arガスを100 ppbの水分を含むArとO₂の混合ガス(Ar/O₂=4:1)で置換し、ステンレス管内表面を酸化処理した。酸化後の表面状態は図10の電子顕微鏡写真に示されるように、膜表面に多数のクラックやピンホールが観察された。

【0049】次に、酸化性ガスをArガスでパージした後、1 ppmのH₂を含むArガスをステンレス管に導入し、400℃で10分間あるいは30分間、酸化膜の水素還元処理を行った。処理後の表面状態を図6に、また、酸化不動態膜中の成分元素の濃度プロファイルを図7に示す。図6、図7(a)及び図7(b)は還元処理時間がそれぞれ10分及び30分の場合の結果である。図6が示すように、水素還元処理した不動態膜の表面には酸化処理後に存在したクラック、ピンホールが観測されず、平坦な表面状態になった。一方、図7に示すよう

に不動態膜中には、高濃度のクロム酸化物が存在し、鉄に対するクロム原子比は母材中に比べはるかに大きくなった。なお、図7(a)、図7(b)に示す不動態膜の厚さは、約60Åであった。

【0050】この不動態膜の表面粗度を測定したところ R_{\max} 0.01 μm であった。

【0051】以上のことから、水素還元処理により、ピンホールやクラックが多数存在する鉄酸化物の層が除去され、クロム酸化物を多量に含む緻密な層が現れ、表面が清浄、平坦になったものと考えられる。

【0052】また、水素還元処理時間は不動態膜の表面状態及び深さ方向の濃度プロファイルに殆ど影響は及ぼさず、10分程度で還元反応が終了することが分かった。

【0053】次に、以上の不動態化処理を行ったステンレス管について脱ガス特性の評価試験を行った。ステンレス管を相対湿度50%、温度20℃のクリーンルームに1週間放置した後、Arガスを1.2 l/minの流量で流し、管出口でArガス中に含まれる水分量をAPIMS（大気圧イオン化質量分析計）で測定した。結果を図1(d)に示す。通ガス20分後、Arガス中の水分量は10 ppbに減少し、30分後にはバックグラウンドレベルの3 ppb以下になった。

【0054】図1(a)に示した従来法で作製した酸化不動態膜に比べ、脱ガス特性は大きく改善され、本実施例に従い作製される酸化不動態膜ステンレス鋼が超高真空装置や超高清浄減圧装置に適用できることを示した。

【0055】（実施例2）実施例1において、Ar雰囲気でのベーキング処理を省略し、その他は実施例1と同様にして酸化不動態ステンレス管を作製し、その脱ガス特性を評価した。結果を図1(e)に示す。

【0056】図1から明らかなように、通ガス後約40分後に水分量は3 ppbとなり、脱ガス特性は実施例1の酸化不動態膜に比べると劣るものの、従来の酸化不動態膜に対して大きく改善された。

【0057】（実施例3）水素還元処理の温度を600℃とし、他の処理条件は実施例1と同じにしてステンレス管内面に酸化不動態膜を形成し、同様な評価を行った。

【0058】結果を図1(f)に示す。ここで作製した不動態膜の表面には、若干荒れがみられ、脱ガス特性も実施例1及び2よりは劣るが、水分量は通ガス後約70分で3 ppbに減少し、従来例に比べて明らかに改善された。

【0059】（実施例4）水素還元処理ガスを20%水素含有Arガスとし、他の処理条件は実施例1と同じにしてステンレス管内面に酸化不動態膜を形成し、同様な評価を行った。

【0060】結果を図1(g)に示す。不動態膜の表面には若干荒れがみられ、脱ガス特性も実施例1及び2よ

りは劣るが、水分量は通ガス後約70分で3 ppbに減少し、従来例に比べて明らかに改善された。

【0061】（実施例5）酸化性雰囲気を水分濃度5 ppbの超高純度雰囲気とし、その他の処理条件は実施例1と同様にして酸化不動態ステンレス管を作製し、その脱ガス特性を評価した。結果は図1(h)の通りである。通ガス10分後には、Arガス中の水分量はバックグラウンドレベルの3 ppb以下になり、現状の最高レベルの膜であっても本実施例の処理により脱ガス特性が改善されることが分かった。

【0062】（実施例6）実施例1と同様にして水素還元処理した後、更に種々の温度で10時間、Arガス中でアニール処理を行った。熱酸化不動態膜表面のXPSによる深さ方向濃度プロファイルを図8に示す。

【0063】図8から明らかなように、Arアニールにより最表面層では耐腐食性の高いクロムの濃度が増加した。しかも処理温度の上昇に伴いクロム濃度はますます増加し、475℃以上でクロムと鉄の濃度は逆転することが分かった。なお、図8(a)～図8(f)に示す不動態膜の厚さは、約70Åであった。

【0064】また、本実施例の酸化不動態膜は最表面のクロム濃度の増加により耐腐食性は向上し、36% HClの強腐食性溶液に対しても極めて良好な耐腐食性を示した。

【0065】

【発明の効果】本発明により、脱ガス特性及び耐腐食性に極めて優れた不動態膜を形成することが可能となり、超高真空、超高清浄減圧装置等に適用可能な酸化不動態ステンレス鋼を供給することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】種々の方法で作製した酸化不動態ステンレス管の脱ガス特性を示すグラフ。

(a) 従来法により作製した熱酸化不動態膜。

(b) 湿式法で作製した酸化不動態膜。

(c) 水分含有量10 ppb以下の超高純度酸化性雰囲気中で作製した熱酸化不動態膜。

(d) 実施例1の熱酸化不動態膜。

(e) 実施例2の熱酸化不動態膜。

(f) 実施例3の熱酸化不動態膜。

(g) 実施例4の熱酸化不動態膜。

(h) 実施例5の熱酸化不動態膜。

【図2】電解研磨処理前後のステンレス管の内表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図3】電解研磨後のステンレス管の内表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図4】Arガス雰囲気でのベーキング後のステンレス管の内表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図5】Arガス雰囲気でのベーキング後の電解研磨表面のXPSによる深さ方向濃度プロファイルを示すグラフ。

11

【図6 a】10分間の水素還元処理後の熱酸化不動態膜の表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図6 b】30分間の水素還元処理後の熱酸化不動態膜の表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

【図7】水素還元処理後における熱酸化不動態膜表面のXPSによる深さ方向濃度プロファイルを示すグラフ。

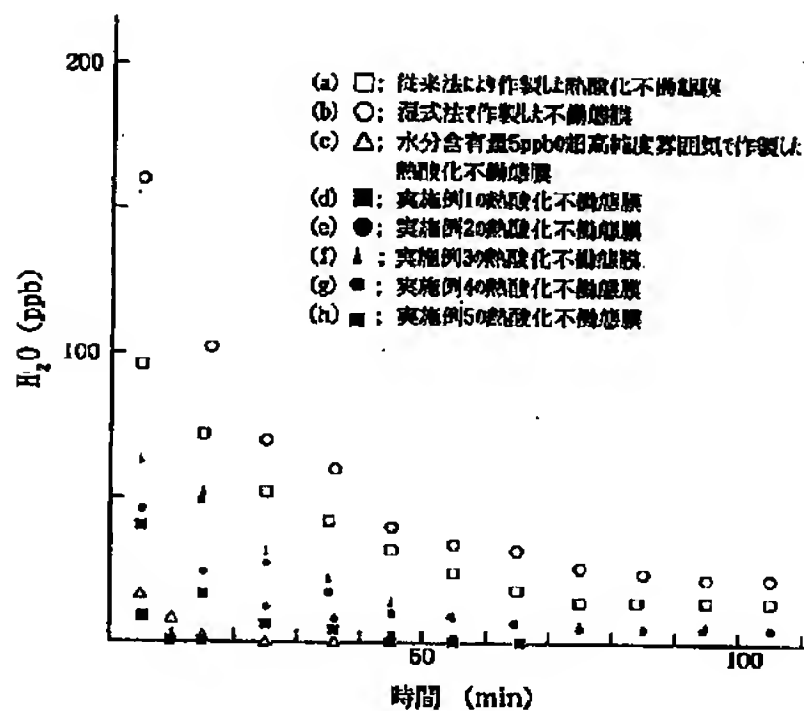
(a) 処理時間10分 (b) 処理時間30分

【図8】Arアニール処理後の熱酸化不動態膜表面のXPSによる深さ方向濃度プロファイルを示すグラフ。

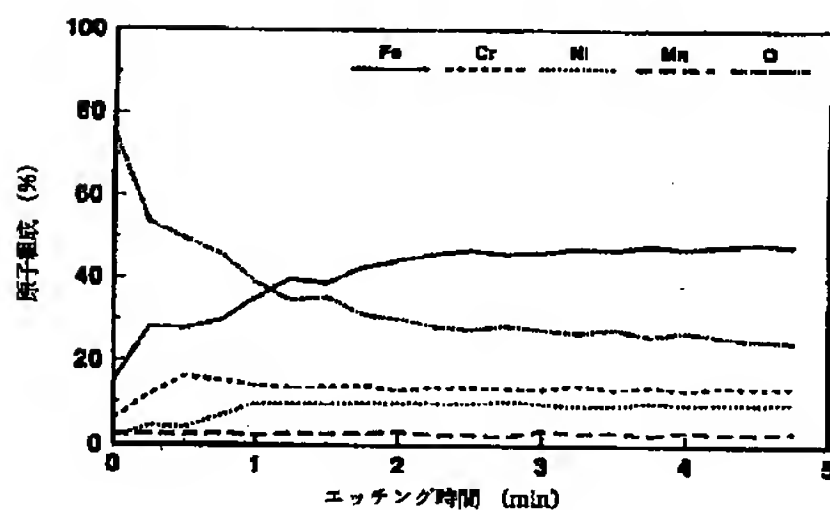
(a) アニール温度 375℃

(b) アニール温度 400℃

【図1】



【図8 a】



12

(c) アニール温度 425℃

(d) アニール温度 450℃

(e) アニール温度 475℃

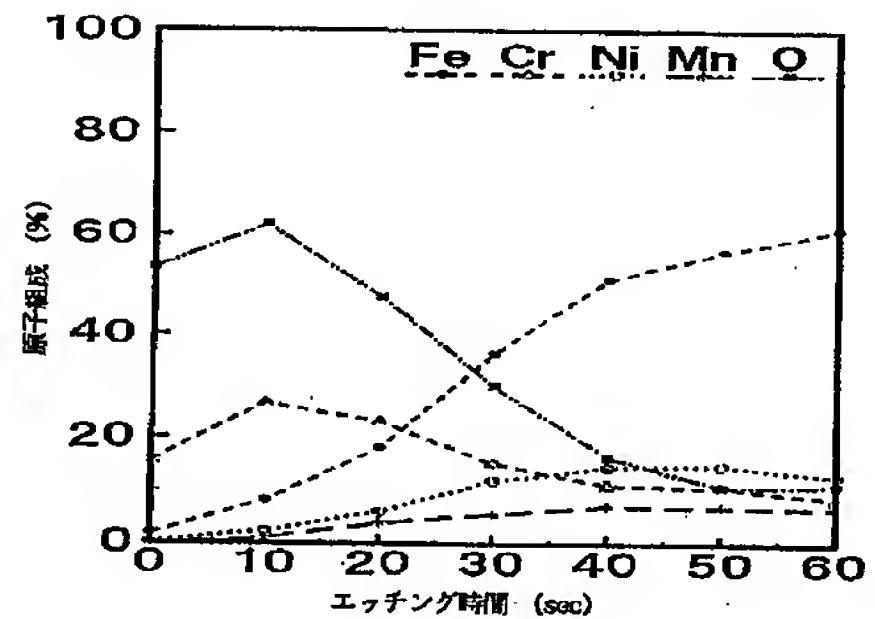
(f) アニール温度 500℃

【図9】種々のガス流量における雰囲気ガス中の不純物濃度とシステムリーク量の関係を示すグラフ。

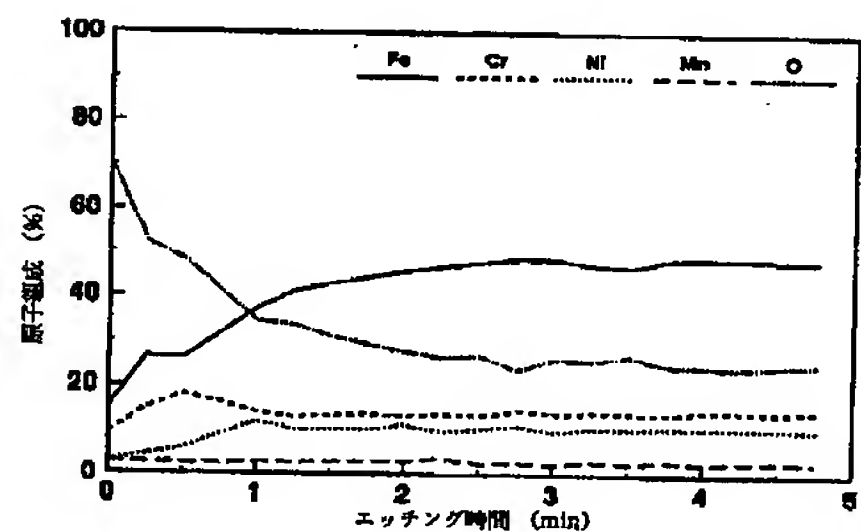
【図10】従来法により作製した熱酸化不動態膜表面のXPSによる深さ方向濃度プロファイルを示すグラフ。

【図11】従来法により作製した熱酸化不動態膜の表面状態を示す走査型電子顕微鏡写真。

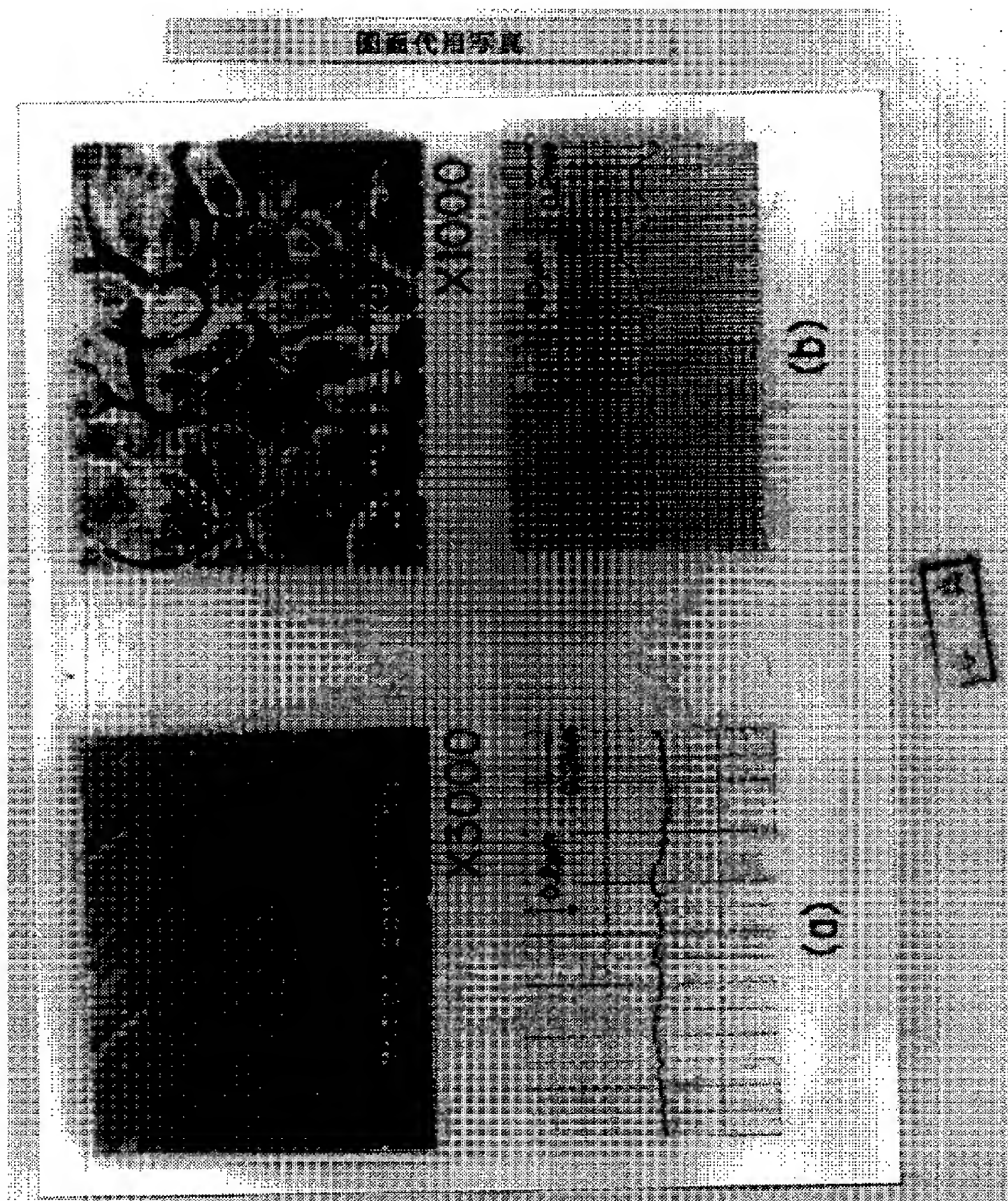
【図5】



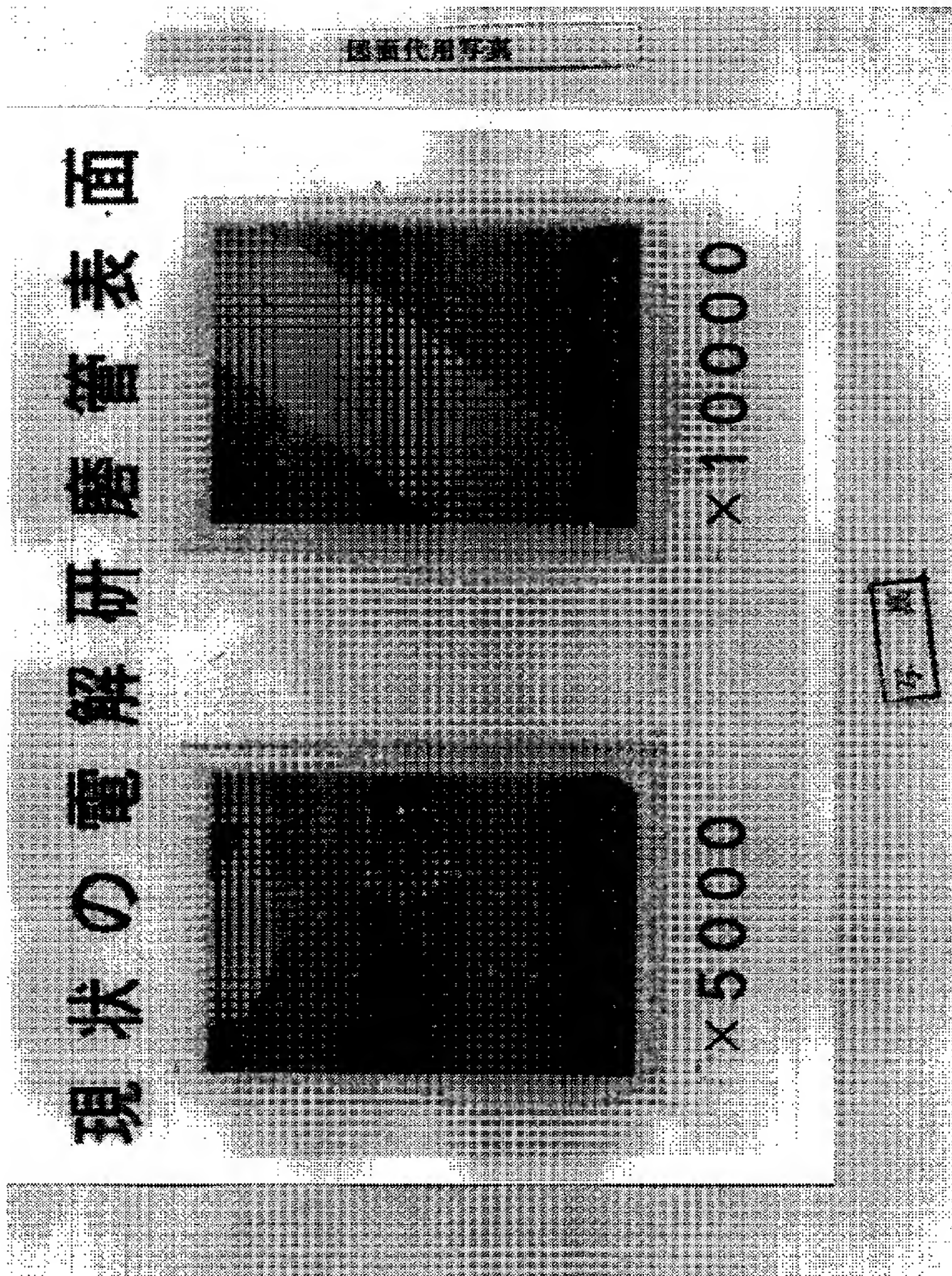
【図8 b】



【図2】



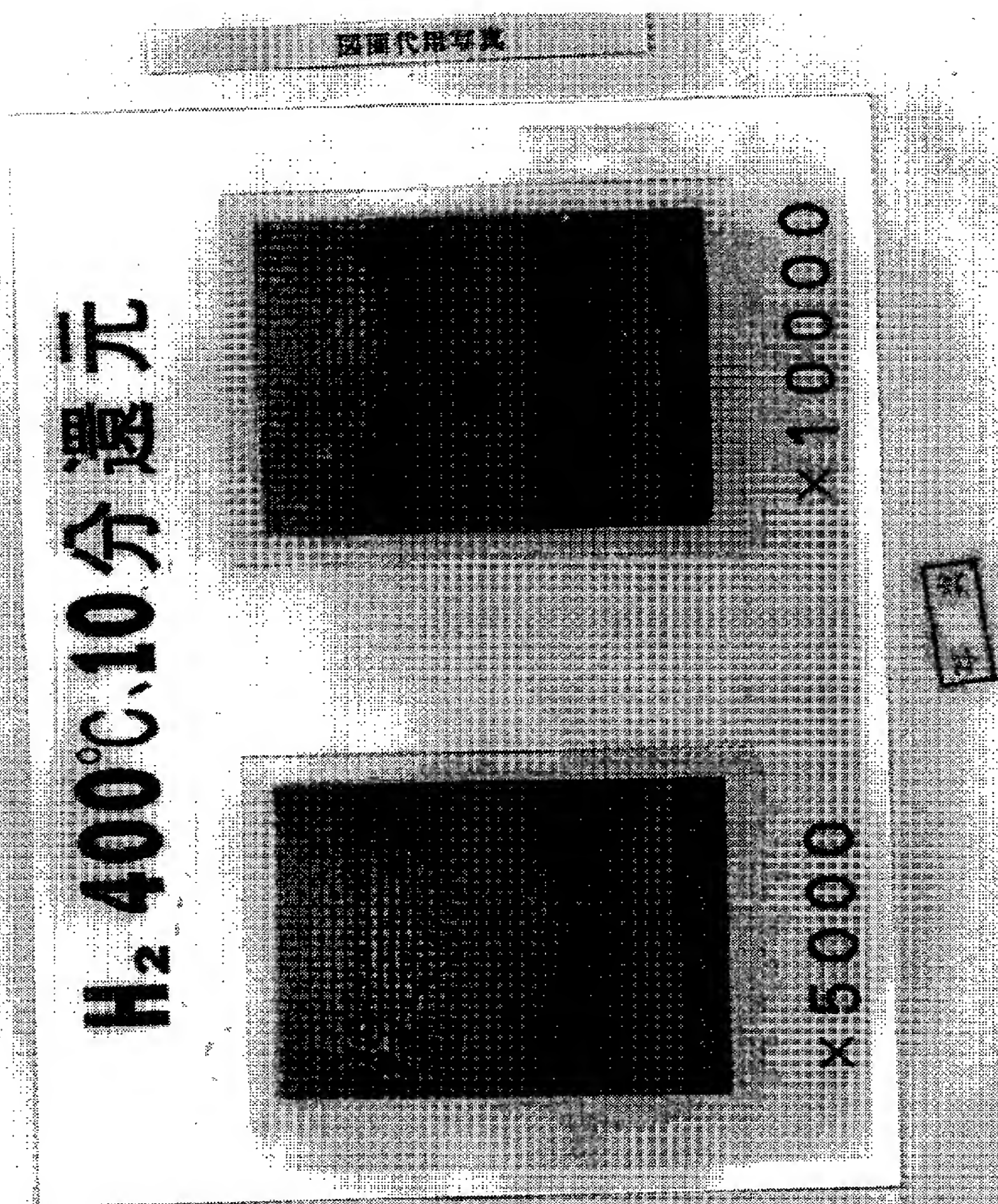
【図3】



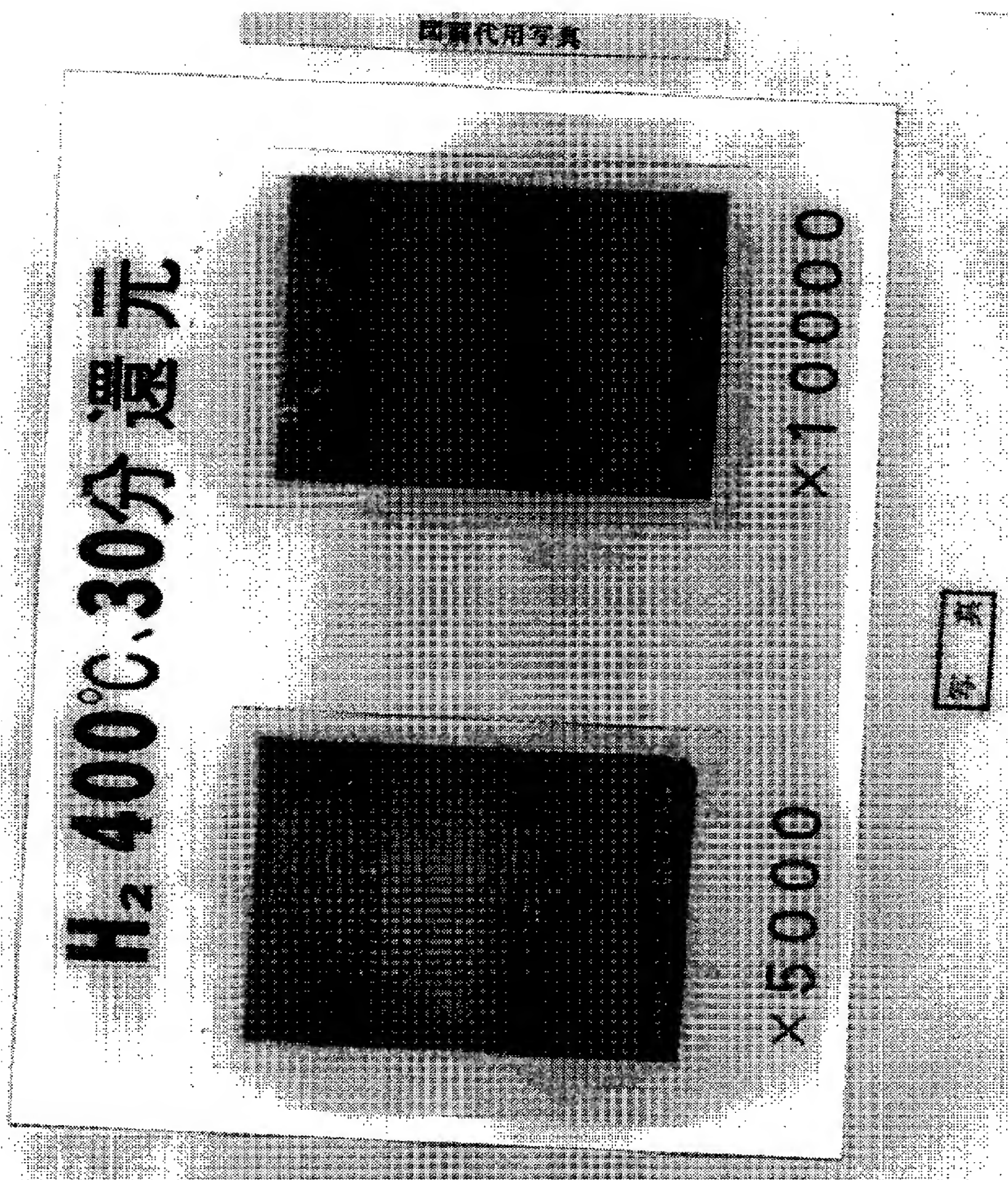
【図4】



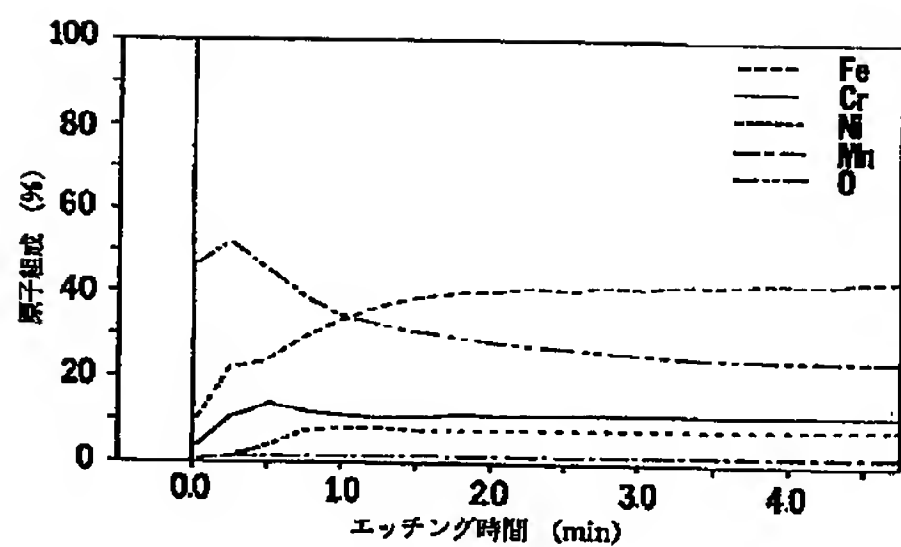
【図6a】



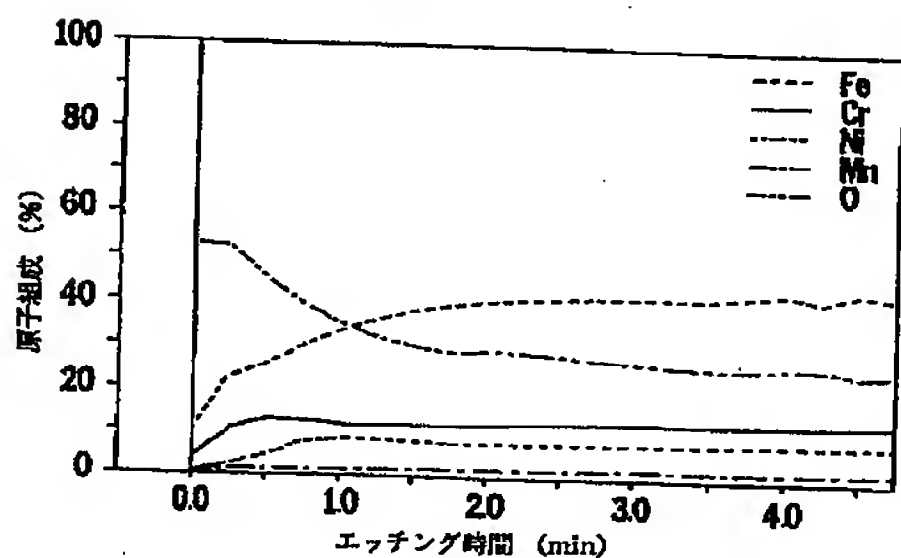
【図6b】



【図7】

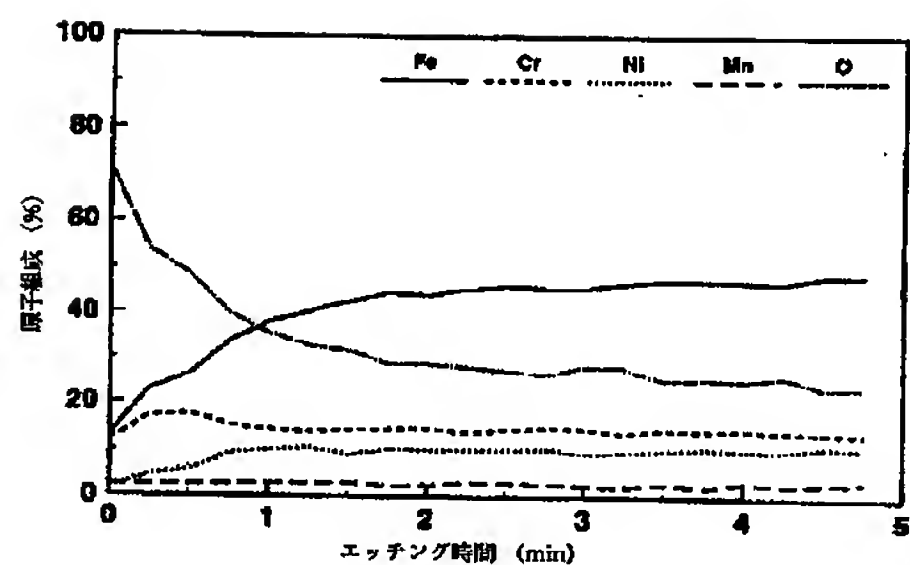


(a)

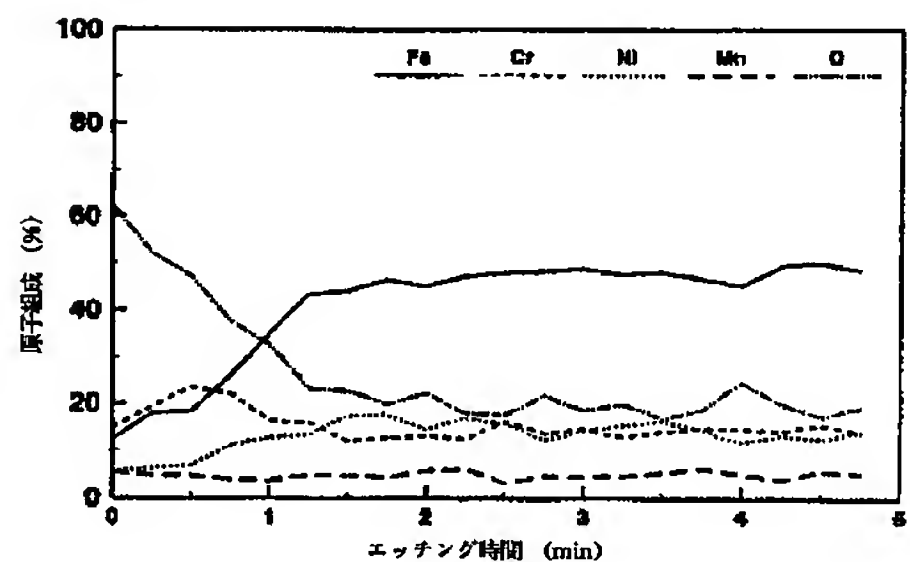


(b)

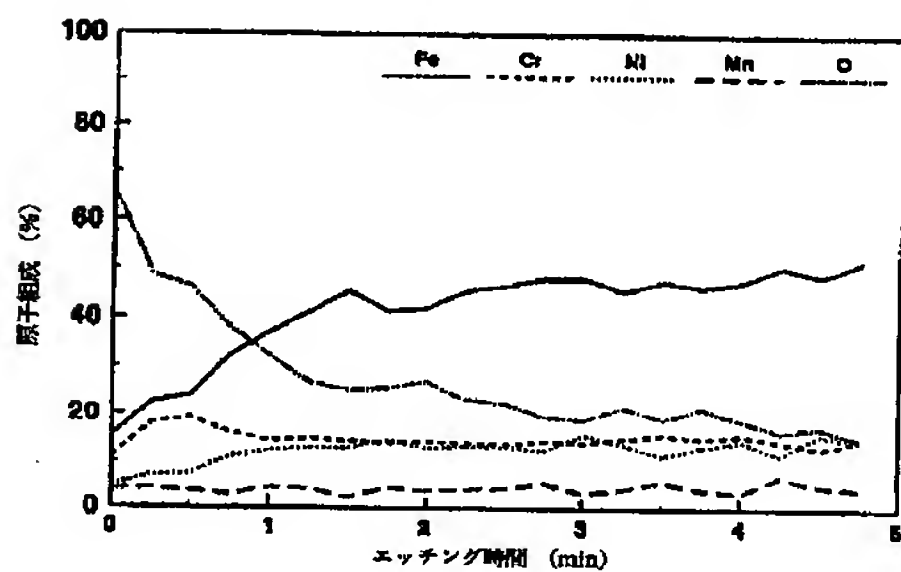
【図8c】



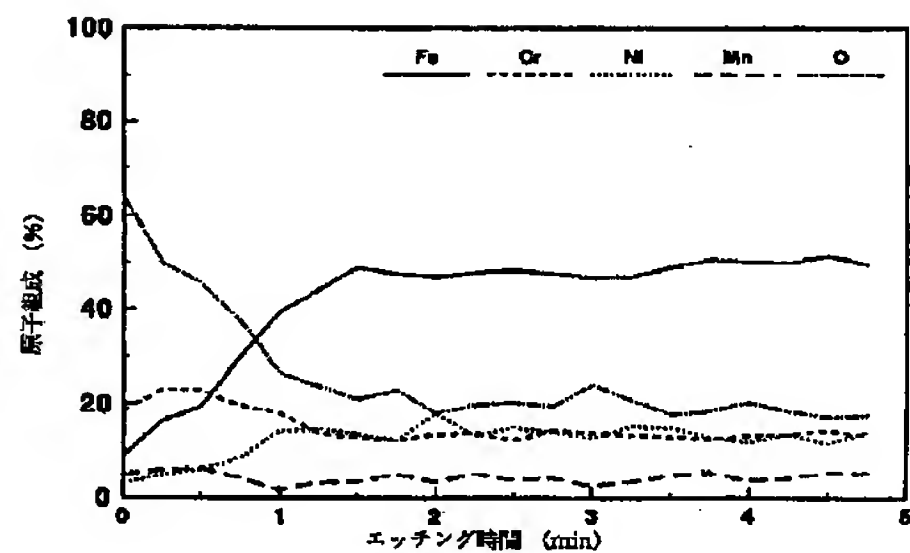
【図8e】



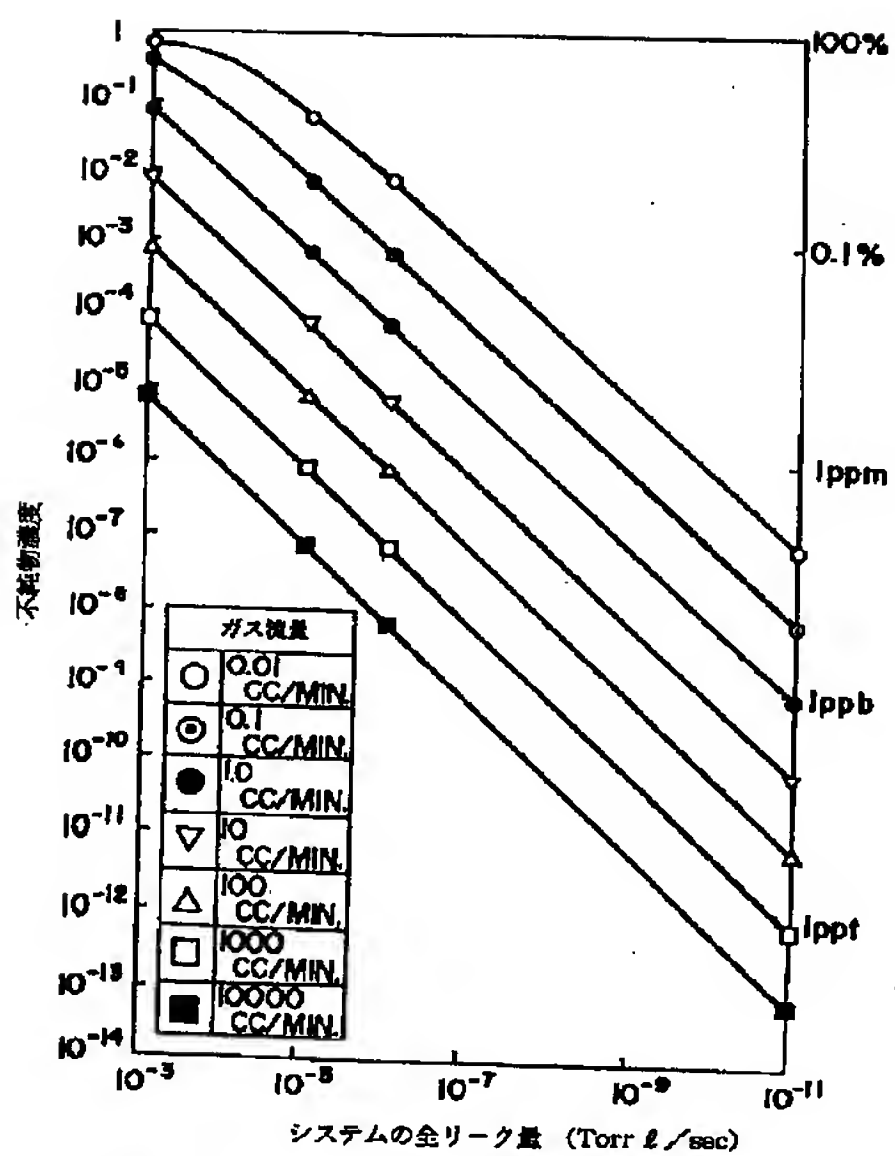
【図8d】



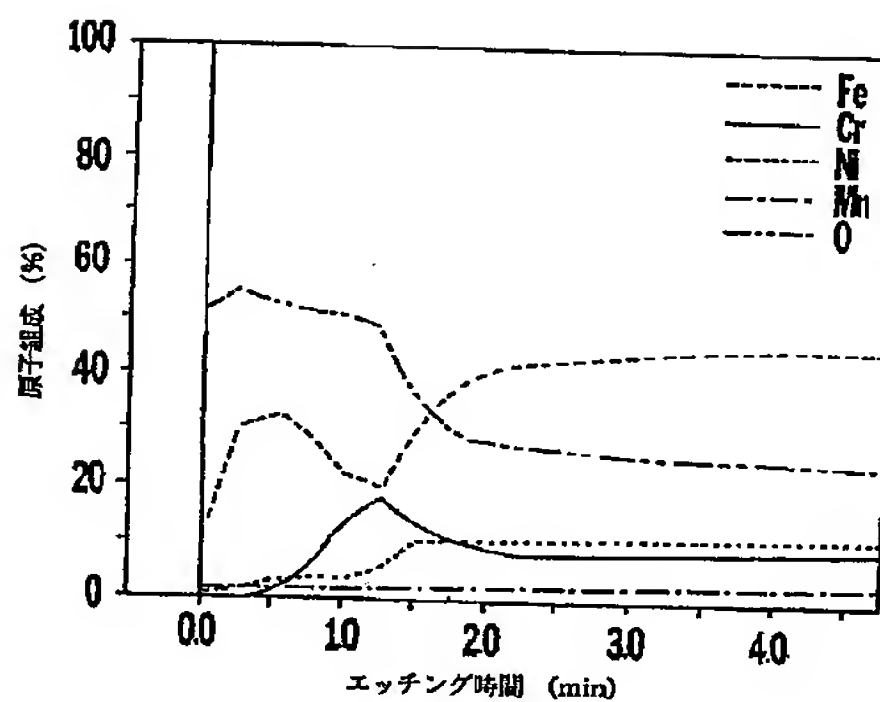
【図8f】



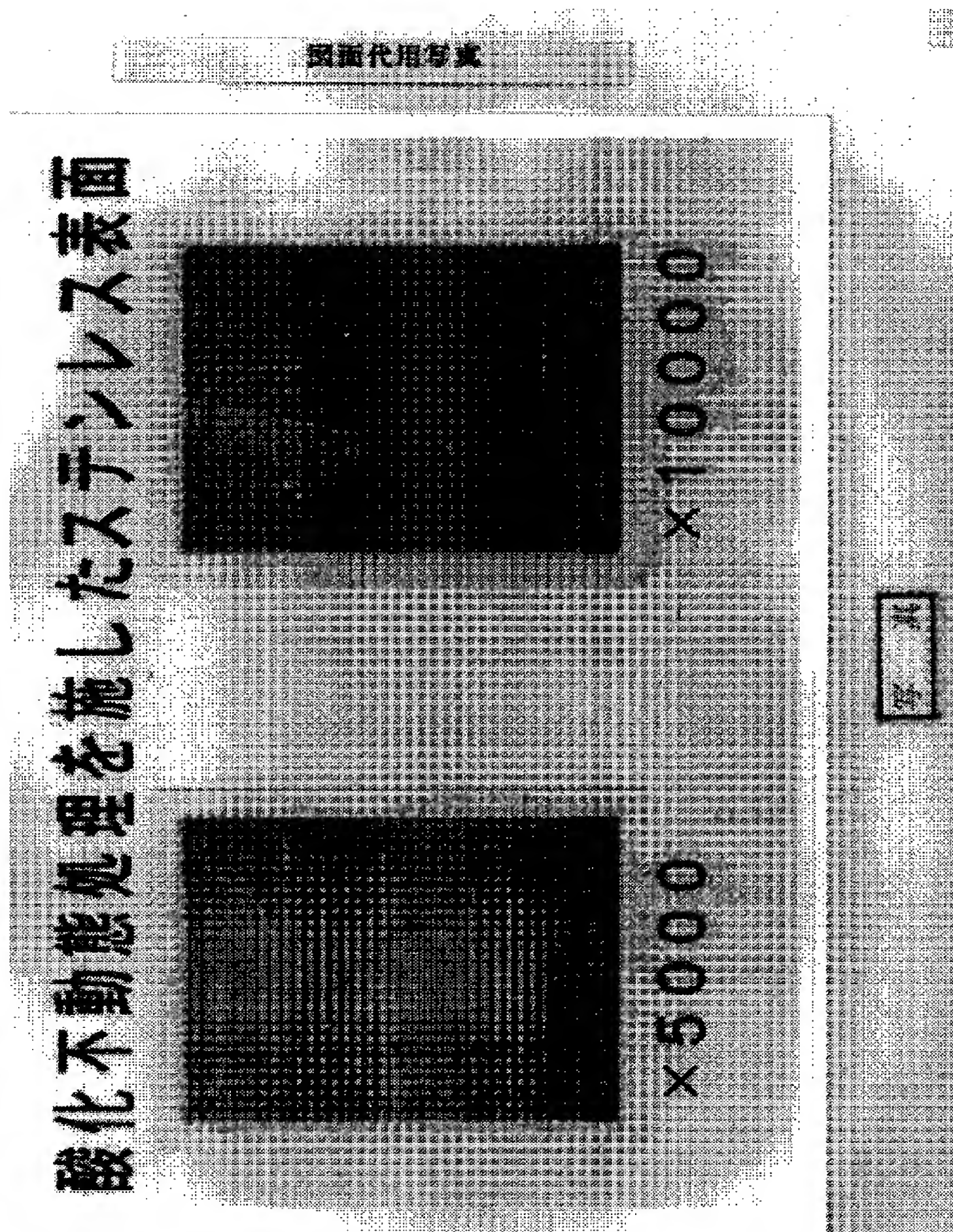
【図9】



【図10】



【図11】



PAT-NO: JP410204526A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10204526 A
TITLE: FORMATION OF PASSIVATION FILM
ON STAINLESS STEEL AND
STAINLESS STEEL
PUBN-DATE: August 4, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OMI, TADAHIRO	
NAKAMURA, MASAKAZU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OMI TADAHIRO	N/A

APPL-NO: JP03212592

APPL-DATE: July 30, 1991

INT-CL (IPC): C21D001/76 , C23C008/02 , C23C008/14 , C23C008/80

ABSTRACT:

PURPOSE: To attain the superflattening and densifying of passivation film and to form passivation film excellent in degassing characteristics and corrosion resistance by subjecting the surface of a stainless steel to electrolytic polishing treatment, thereafter executing oxidation treatment and successively subjecting iron oxide in the surface to reducing treatment by gaseous hydrogen.

CONSTITUTION: At the time of forming passivation film on the surface of a stainless steel, at first, the surface of the stainless steel is subjected to electrolytic polishing to remove a working altered layer and to regulate the surface roughness to about 0.05 to 0.1 μ m. Next, preferably, an inert gas is introduced, and high temp. baking pretreatment is executed at 300 to 600°C. Then, an oxidizing gas is introduced, and heating is executed at about 350 to 450°C to form oxidized passive coating on the surface of the stainless steel. By this oxidation treatment, a layer largely contg. chromium oxide is formed on the surface of the stainless steel, and a layer contg. iron oxide is formed thereon. Next, the oxidizing gas is exhausted, and gaseous hydrogen is introduced to reduce away the layer on the topmost surface of the passive coating. By this hydrogen treatment, the topmost surface layer of the passivation film is formed into the clean and flat face.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO